

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



EP03107966

REC'D 28 AUG 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 52 451.3

Anmeldetag: 12. November 2002

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Erstanmelder: Clariant International
Limited, Muttenz/CH

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von
Alkylamidothiophosphorsäuredialkylestern

IPC: C 07 F 9/24

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Joost

Beschreibung

5 Verfahren zur Herstellung von Alkylamidothiophosphorsäuredialkylestern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylamidothiophosphorsäuredialkylestern

10 Alkylamidothiophosphorsäuredialkylester finden als Sammler in der flotativen Gewinnung von sulfidischen Erzen und Kupfer-/Molybdänerzen Verwendung. Durch den Prozess der Flotation werden die Kupfer- und Molybdänsulfide von Gangmineralien getrennt.

15 Sammler bewirken eine Benetzung der Oberfläche des Wertminerals, welche zu einer Hydrophobierung der Partikel führt. Durch Eindüsung von Luft in die wässrige Flotationstrübe werden Luftblasen erzeugt, zu denen die hydrophobierten Erzpartikel eine hohe Affinität aufweisen und mit den Luftblasen zur Oberfläche der Flotationstrübe ausgetragen werden, während Gangmineralien in der Trübe
20 verbleiben. Zur Erzeugung der Luftblasen kann ein Schäumer, üblicherweise in Mengen von 1 g bis 1000 g pro Tonne Roherz, zugesetzt werden.

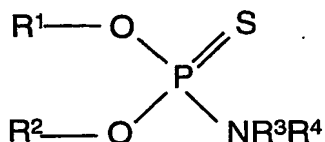
In Klee, F.C., Kirch, E. R., J. Pharm. Sci., 51, 1962, 423-427 wird ein Verfahren zur Herstellung von Alkylamidothiophosphorsäuredialkylestern durch Reaktion von
25 $\text{PCl}_2\text{SN}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit NaOiBu in absolutiertem Diethylether unter Zusatz von Natrium- bzw. Kaliummetall offenbart.

Ausgehend vom Stand der Technik bestand die Aufgabe vorliegender Erfindung darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von
30 Alkylamidothiophosphorsäuredialkylestern zu finden. Es sollte insbesondere von leichter zugänglichen Edukten ausgehen und ohne absolutierte Lösungsmittel sowie ohne Alkalimetalle auskommen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass Alkylamidothiophosphorsäuredialkylester

aus Dithiophosphatsalzen hergestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin

R^1 , R^2 , und R^3 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 18

Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen, und

R^4 für Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10

Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, durch

- a) Reaktion eines Dithiophosphats der Formel $(\text{R}^1\text{O})(\text{R}^2\text{O})\text{PS}_2\text{Me}$, worin Me für ein Kation steht, mit einem Oxidationsmittel in saurer Lösung und anschließend

- b) Reaktion des so erhaltenen Produkts mit einem Amin der Formel HNR^3R^4 .

Vorzugsweise stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. R^4 steht ferner in einer bevorzugten Ausführungsform für Wasserstoff. Insbesondere stehen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für C_2 - bis C_4 -Alkylgruppen.

Beispielhaft stehen R^1 und R^2 für einen Butylrest, insbesondere einen Isobutylrest, R^3 für einen Ethylrest und R^4 für Wasserstoff.

Me steht vorzugsweise für ein Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammoniumion oder Wasserstoffion, insbesondere für Na oder K.

Als Oxidationsmittel kommt jedes in Betracht, das zur Oxidation des Dithiophosphats in der Lage ist, beispielsweise ein Chlorit, wie etwa Natriumchlorit, Hypochlorit oder Chlorat.

5

Als Säure kommt jede Verbindung in Betracht, die in wässriger Lösung Wasserstoffionen abspaltet. Vorzugsweise handelt es sich um Mineralsäuren wie beispielsweise Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Salzsäure. Gegebenenfalls kann die Säure eine oxidierende Säure sein, die gleichzeitig als Oxidationsmittel wirkt.

10

Bevorzugte Dithiophosphate sind Diisobutyldithiophosphat, Diethyldithiophosphat, Diisopropyldithiophosphat, Di-sec-butyldithiophosphat und Diamyldithiophosphat.

15 Beispiel

Herstellung von Ethylamidothiophosphorsäurediisobutylester:

Stufe 1 (Oxidation):

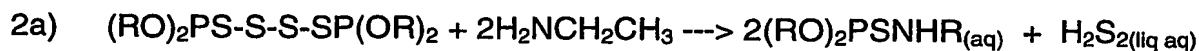
20



R = C₄H₉- Isobutyl

25

Stufe 2 Amidierung:



Zur Herstellung von Ethylamidothiophosphorsäurediisobutylester wurden 1670 g (3,17 mol) einer 50 % igen wässrigen Lösung von Natriumdiisobutyldithiophosphat mit 725 g einer 22 % igen Natriumchloritlösung (1,76 mol) 5 min homogenisiert. Unter

ständigem Rühren wurden 346 g 50 % ige Schwefelsäure langsam über 2-3 h zudosiert, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung zwischen 40 und 50 °C gehalten wurde. Es wurde weitere 30 min gerührt und die Reaktionsmischung anschließend auf 30-40°C abgekühlt.

5

Nach Trennung der Phasen wurde die organische Phase (ca. 778 g) dekantiert und mit 250 g einer 70 % igen Ethylaminlösung umgesetzt, welche über ca. 2-3 h langsam zudosiert wurde. Die Temperatur wurde durch Kühlung (exotherme Reaktion) bei 40-60°C gehalten. Anschließend wurde die Reaktionsmischung ca. 3 h unter Rückfluß bei 70-80°C erhitzt.

10

Unter Rühren wurde die Reaktionsmischung auf 40-50°C abgekühlt, und es wurden 441 g Diethylenglykol zugegeben. Nach weiteren 30 min wurde die Mischung auf 20-25°C abgekühlt. Die Konzentration der Reaktionsproduktes wurde mit 95 g Wasser auf dem gewünschten Wirkstoffgehalt eingestellt.

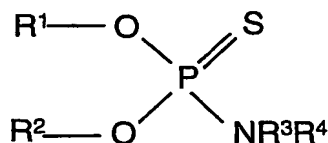
15

Nach Filtrieren erhielt man 1551 g einer transparenten rötlich-ölartigen Lösung des Produktes.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin

R^1 , R^2 , und R^3 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 18

Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen, und

R^4 für Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10

Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, durch

a) Reaktion eines Dithiophosphats der Formel $(\text{R}^1\text{O})(\text{R}^2\text{O})\text{PS}_2\text{Me}$, worin Me für ein Kation steht, mit einem Oxidationsmittel in saurer Lösung und anschließend

b) Reaktion des so erhaltenen Produkts mit einem Amin der Formel HNR^3R^4 .

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für C_2 - bis C_4 -Alkylgruppen stehen.

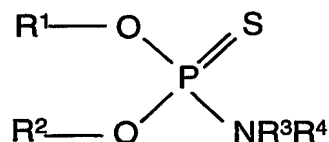
3. Verfahren nach Anspruch 1, worin R^1 und R^2 für einen Butylrest, R^3 für einen Ethylrest und R^4 für Wasserstoff stehen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin R^1 und R^2 für einen Isobutylrest stehen.

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Alkylamidothiophosphorsäuredialkylestern

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



10 worin

- R¹, R², und R³ unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen, und
- 15 R⁴ für Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, durch
- 20 a) Reaktion eines Dithiophosphats der Formel (R¹O) (R²O)PS₂Me, worin Me für ein Kation steht, mit einem Oxidationsmittel in saurer Lösung und anschließend
- b) Reaktion des so erhaltenen Produkts mit einem Amin der Formel HNR³R⁴.